

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-083811

(43)Date of publication of application : 31.03.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/06

H01M 4/42

H01M 4/62

(21)Application number : 08-240215 (71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

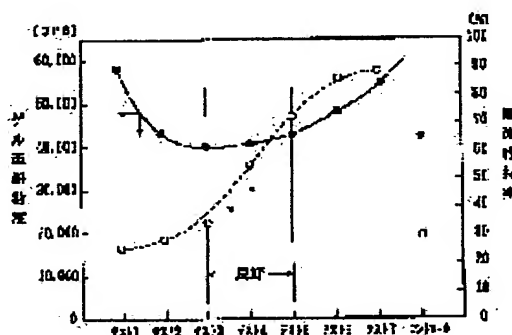
(22)Date of filing : 11.09.1996 (72)Inventor : OTOMO EIJI  
ITO YUKIHIRO

## (54) ALKALINE DRY CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an alkaline dry cell, a dry cell made free of mercury and lead, having excellent properties and whose electric current value scarcely decreases and whose discharge curve scarcely fluctuates after shock without requiring the zinc content in a gel anode.

**SOLUTION:** In an alkaline dry cell for which a gel anode containing a zinc alloy free of mercury and lead in a gelled electrolytic liquid, the weight ratio of zinc to an electrolytic liquid is set to be 1.75-1.90 and two types of gelling agents one of which is soluble in an electrolytic liquid as a gelling agent and the other of which swells by absorbing the electrolytic liquid are used and the weight ratio of the former to the latter is set to be 0.9-2.5 and the total weight of the gelling agents to the electrolytic liquid weight is within a range of 1.29-1.49%.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-83811

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月31日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/06		H 0 1 M	U
	4/42			
	4/62			C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-240215

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月11日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 大友 栄二

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 伊藤 幸博

東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内

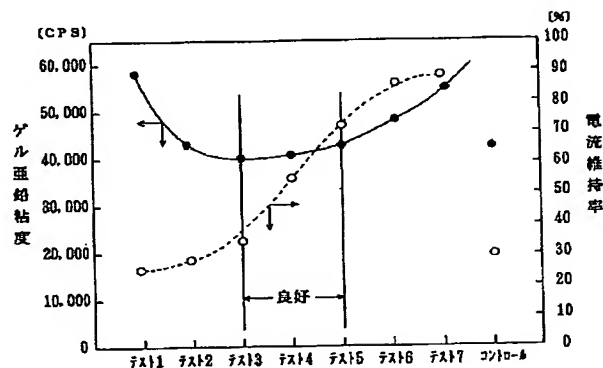
(74) 代理人 弁理士 猪股 祥晃

(54) 【発明の名称】 アルカリ乾電池

(57) 【要約】

【課題】 無水銀化、無鉛化されたアルカリ乾電池において、ゲル負極中の亜鉛量を多くしなくても、ショック後の電流値の低下や、放電カーブのふらつき等の現象のない性能のよいアルカリ乾電池を提供すること。

【解決手段】 ゲル化した電解液中に無水銀および無鉛の亜鉛合金を含有するゲル負極を用いたアルカリ乾電池において、亜鉛／電解液の重量比が1.75～1.90であり、ゲル化剤として電解液に可溶なゲル化剤と電解液を吸収して膨潤するゲル化剤の2種を使用し、かつ前者／後者の重量比が0.9～2.5であり、ゲル化剤の和が電解液重量に対して1.29～1.49%の範囲であることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゲル化した電解液中に無水銀および無鉛の亜鉛合金を含有するゲル負極を用いたアルカリ乾電池において、亜鉛／電解液の重量比が 1.75～1.90 であり、ゲル化剤として電解液に可溶なゲル化剤と電解液を吸収して膨潤するゲル化剤の 2 種を使用し、かつ前者／後者の重量比が 0.9～2.5 であり、ゲル化剤の重量の総和が電解液重量に対して 1.29～1.49% の範囲であることを特徴とするアルカリ乾電池。

【請求項 2】 電解液を吸収して膨潤するゲル化剤の KOH 35% 濃度水溶液中の膨潤率が、30～50 倍であり、膨潤前の粒径が 50～200  $\mu\text{m}$  である請求項 1 記載のアルカリ乾電池。

【請求項 3】 電解液に可溶なゲル化剤が非架橋型ポリアクリル酸またはそのアルカリ金属塩であり、電解液を吸収して膨潤するゲル化剤が架橋型ポリアクリル酸またはそのアルカリ金属塩である請求項 1 記載のアルカリ乾電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はゲル負極に改良を加えたアルカリ乾電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、アルカリ乾電池のゲル負極は、苛性カリ等からなる電解液にゲル化剤を加えてゲル状とした中に、負極作用物質である亜鉛を分散させたものが用いられている。ゲル化剤としては、電解液に可溶な、例えばカルボキシメチルセルロース、非架橋ポリアクリル酸またはそのナトリウム塩等が用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、環境問題により亜鉛合金の無水銀化および無鉛化が進み、それにとまって、亜鉛間のネットワーク能力が低下し、従来仕様のゲルでは種々の不具合が生じてきた。例えば、電池にショックを与えると取り出せる電流の量が低下するとか、超負荷放電（例えば 1  $\Omega$  連続放電）で放電カーブにふらつきが発生する等の現象が生ずる。

【0004】 これらの現象は、亜鉛／電解液の比を亜鉛リッチ側へ移動させることである程度改善はできるが、そうすると電解液量が少なくなるため、亜鉛の利用率が下がり、放電性能が悪くなるという問題があった。

【0005】 本発明は上記問題に対処してなされたもので、無水銀化、無鉛化されたアルカリ乾電池において、ゲル負極の亜鉛／電解液の比を変化させなくても、または逆に電解液の量を多くしても、上記のような電流値の低下とか、放電カーブのふらつきの生じないアルカリ乾電池を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、無水銀化、無

鉛化されたアルカリ乾電池において、ゲル負極のゲル化剤、亜鉛／電解液の比、ゲル化剤／電解液の比、等に改良を加えて上記問題を解決したものであって、すなわち、本発明は、ゲル化した電解液中に無水銀および無鉛の亜鉛合金を含有するゲル負極を用いたアルカリ乾電池において、亜鉛／電解液の重量比が 1.75～1.90 であり、ゲル化剤として電解液に可溶なゲル化剤と電解液を吸収して膨潤するゲル化剤の 2 種を使用し、かつ前者／後者の重量比が 0.9～2.5 であり、ゲル化剤の重量の総和が電解液重量に対して 1.29～1.49% の範囲であることを特徴とする。

【0007】 無水銀化、無鉛化されたアルカリ乾電池で電池にショックを与えると取り出せる電流値が低下するのは、亜鉛間の電子伝導のネットワーク能力が低下するためと考えられる。膨潤性のゲル化剤を使用すると、亜鉛を部分的に集中させ、亜鉛同士の接触点を増やして、このネットワーク能力を確保することができる。しかし、膨潤性のゲル化剤のみでは全く水気のないゲルとなり、ゲル粘度が高すぎて作業性が悪くなる。したがって、可溶性のゲル化剤と膨潤性のゲル化剤との両方を用い、その割合が、可溶性のゲル化剤／膨潤性のゲル化剤の重量比が 0.9～2.5 の時好ましいものとなることが分かった。

【0008】 また、ゲル化剤の総量を電解液重量に対して 1.29～1.49% の範囲に限定したのは、上記範囲以上では粘度が上がり過ぎて作業性が悪くなり、また内部抵抗が上がって電流値が低下し、上記範囲以下では電解液と亜鉛との分離が起こるからである。

【0009】 なお、膨潤性ゲル化剤は、KOH 35% 濃度水溶液中の膨潤率が 30～50 倍であり、膨潤前の粒径が 50～200  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。膨潤後の粒径が大きすぎると作業性が悪くなり、また電解液と亜鉛との分離も起きやすい。膨潤後の粒径が小さすぎると例えば亜鉛粒子の中に入り込んでしまい、ゲル化剤の機能を果たさない。そのため、上記のような条件が好ましいことになる。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 本発明の実施の態様を以下に示す。負極ゲルを以下のようにして作製した。表 1 に示すように、まず、亜鉛を 10 kg、電解液を 5.26 kg 使用して、亜鉛／電解液の比を一定（1.9）とし、これに膨潤性ゲル化剤（架橋型ポリアクリル酸またはそのアルカリ金属塩、粒度 50～200  $\mu\text{m}$ ）と可溶性ゲル化剤（非架橋型ポリアクリル酸またはそのアルカリ金属塩）とをそれぞれ添加量を変化させて添加し、テスト 1～7 の負極ゲルを作製した。

## 【0011】

## 【表 1】

	亜鉛重量	電解液量	膨潤性ゲル化剤		可溶性ゲル化剤 添加量B
			添加量A	粒度	
テスト1	10kg	5.26kg	0g	50~200 $\mu$ m	60g
テスト2	"	"	10g	"	54.3g
テスト3	"	"	20g	"	48.7g
テスト4	"	"	30g	"	43.0g
テスト5	"	"	40g	"	37.3g
テスト6	"	"	50g	"	31.7g
テスト7	"	"	60g	"	26.7g
テスト8	"	5.00kg	30g	"	43.0g
テスト9	"	5.17kg	"	"	"
テスト10	"	5.33kg	"	"	"
テスト11	"	5.50kg	"	"	"
テスト12	"	5.67kg	"	"	"
テスト13	"	5.83kg	"	"	"
テスト14	"	6.00kg	"	"	"
テスト15	"	5.33kg	"	20~50 $\mu$ m	"
テスト16	"	"	"	50~200 $\mu$ m	"
テスト17	"	"	"	200~500 $\mu$ m	"
コントロール	"	5.67kg	—	—	60g

【0012】これらについて、粘度を測定し、さらにこれらをLR6電池に組み込んだ時の初期の電流値およびショック後の電流値を測定して電流維持率を算出した。電流維持率は次の式により算出したものである。

【0013】電流維持率(%) = (ショック後の電流値 / 初期の電流値) × 100

結果を図1に示す。図1において、黒点をプロットした実線は各テストの負極ゲルの粘度を示し、白点をプロットした破線は各テストの電流維持率を示す(図2および図3においても同じ)。

【0014】膨潤性ゲル化剤は単独では電解液ゲル化効果が低いので、膨潤性ゲル化剤の割合が高い場合にはゲル化剤総量は多くなっている。負極ゲルの粘度はコントロールを基準にしてテスト3~5が良好であった。また、電流維持率は膨潤性ゲル化剤の量に比例してよくなっていることが分かる。

【0015】次に、ゲル化剤をテスト4の仕様で一定とし、亜鉛/電解液の比を変化させていった(表1のテスト8~14)。このときの負極ゲルの粘度と電流維持率を図2に示す。亜鉛/電解液の比が1.88(テスト10)以下の時、ゲル粘度はコントロールよりも低くなる。また電流維持率は、亜鉛/電解液の比が1.77(テスト12)以上の時コントロールに比べて改善効果が認められた。したがって亜鉛/電解液の比は、テスト

10~12(亜鉛/電解液の比で1.77~1.88)で良好な結果が得られた。

【0016】次に膨潤性ゲル化剤の粒度の関係を調べた。ゲル化剤をテスト4の仕様で一定とし、亜鉛/電解液の比をテスト10の仕様で一定にして、膨潤性ゲル化剤の粒度を変化させていった(表1のテスト15~17)。このときの負極ゲルの粘度と電流維持率を図3に示す。テスト15(粒度20~50 $\mu$ m)では電流維持率が低く改善効果がない。また、テスト17(粒度200~500 $\mu$ m)ではゲル粘度が高すぎて作業性が悪化してしまう。したがって、膨潤性ゲル化剤の粒度は、50~200 $\mu$ mの場合が良好であった。

【0017】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、無水銀、無鉛の亜鉛合金を使用したアルカリ乾電池においても、ショックによる電流低下現象の少ない高性能の電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

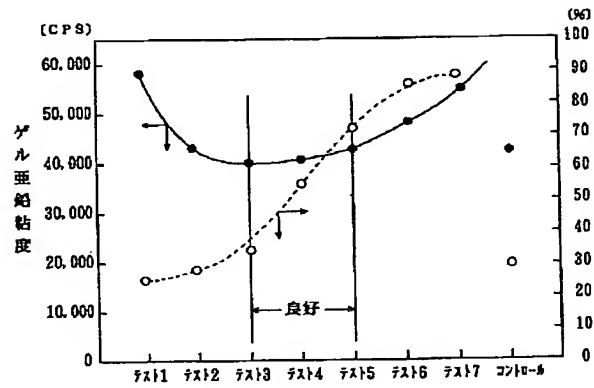
【図1】可溶性のゲル化剤/膨潤性のゲル化剤の重量比とゲル亜鉛粘度および電流維持率との関係を示すグラフ。

【図2】亜鉛/電解液の比とゲル亜鉛粘度および電流維持率との関係を示すグラフ。

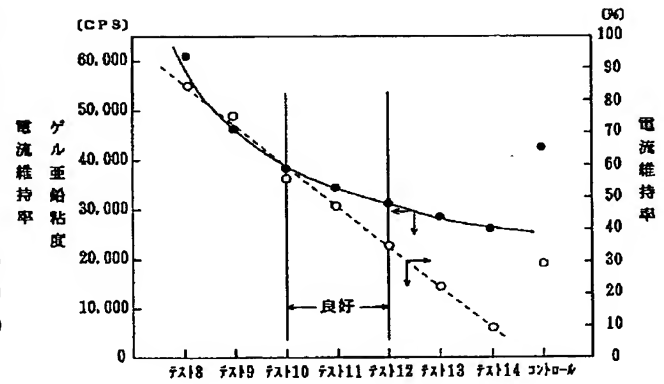
【図3】膨潤性のゲル化剤の粒度とゲル亜鉛粘度および

電流維持率との関係を示すグラフ。

【図1】



【図2】



【図3】

